

POLYESTER BLOCK COPOLYMER COMPOSITION

Patent number: JP2001342330

Publication date: 2001-12-14

Inventor: SAKANE MASANORI

Applicant: DAICEL CHEM

Classification:

- international: C08L67/00; C08K5/29; C08L67/00; C08L63/00; C08G59/40;
C08G63/00

- european;

Application number: JP20000166787 20000602

Priority number(s): JP20000166787 20000602

Abstract of JP2001342330

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester block copolymer composition having excellent moldability applicable to various moldings such as flow molding without problems, having good heat resistance and rubber-like elasticity. **SOLUTION:** In preparing a polyester block copolymer, reacting a crystalline aromatic polyester (A) and a lactone (B), 0.1–200 mol% at least one of an aliphatic and an aromatic polyfunctional compounds (D) having at least 3 of a carboxyl group (i), a hydroxyl group (ii), and/or an ester forming group of them (iii) in a molecule is added to 100 mol% crystalline aromatic polyester (A), and 0.1–5.0 pts.wt. at least an epoxy compound (C) having at least an epoxy group and 0–2.0 pts.wt. carbodiimide compound (E) are added to the polyester block copolymer obtained by the reaction, and then it is heated and kneaded to obtain this polyester block copolymer composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database – Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-342330

(P2001-342330A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 67/00		C 08 L 67/00	4 J 0 0 2
C 08 G 59/40		C 08 G 59/40	4 J 0 2 9
63/00		63/00	4 J 0 3 6
C 08 K 5/29		C 08 K 5/29	
// (C 08 L 67/00		(C 08 L 67/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-166787(P2000-166787)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(22) 出願日 平成12年6月2日 (2000.6.2)

(72) 発明者 坂根 正憲

広島県大竹市玖波4-13-5

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルブロック共重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 プロー成形を始めとする様々な成形に支障なく適用できる優れた成形性を有し、且つ耐熱性が良好でゴム弾性を有するポリエステルブロック共重合体組成物を提供すること。

【解決手段】 結晶性芳香族ポリエスチル (A) とラクトン類 (B) を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基 (i) 、ヒドロキシル基 (ii) および／またはそれらのエステル形成性基 (iii) を分子中に3個以上有する脂肪族及び芳香族多官能化合物 (D) の少なくとも1種を結晶性芳香族ポリエスチル (A) 100モル%に対して0.1~200モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体 (P) 100重量部に対し、少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C) の少なくとも1種を0.1~5.0重量部、カルボジイミド化合物 (E) を0~2.0重量部添加し、加熱、混練してなるポリエスチルブロック共重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性芳香族ポリエステル(A)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基(i)、ヒドロキシル基(ii)および/またはそれらのエステル形成性基(iii)を分子中に3個以上有する脂肪族及び芳香族多官能化合物(D)の少なくとも1種を結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して0.1~200モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体(P)100重量部に対し、少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)の少なくとも1種を0.1~5.0重量部、カルボジイミド化合物(E)を0~2.0重量部添加し、加熱、混練してなるポリエステルブロック共重合体組成物。

【請求項2】 多官能化合物(D)の添加量が結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して0.1~150モル%である請求項1記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

【請求項3】 多官能化合物(D)の少なくとも1種がカルボキシル基(i)またはそのエステル形成性基を有することを特徴とする請求項1または2記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

【請求項4】 ブロー成形用である請求項1~3のいずれかに記載のポリエステルブロック共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類からなるブロー成形性、耐熱性に優れた特定のポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応せしめたポリマーの製法としては、結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させる方法(特開昭48-4116号公報)、結晶性芳香族ポリエステルとラクトンを反応させ、得られる初期共重合体に多官能アシル化剤を反応させて鎖延長させる方法(特開昭48-4115号公報)、結晶性芳香族ポリエステルの存在下でラクトン類を固相重合させる方法(特公昭52-49037号公報)等が知られている。

【0003】 これらの方法によって得られるポリマーは、優れたゴム状弾性を有し、且つ耐候性においても優れたものであるが、耐熱性が不十分であり、高温に長時間曝されると粘度、強・伸度の低下が著しいという欠点がある。また、ブロー成形において重要な因子となる歪み硬化性という特性を持ち合せておらず、ブロー成形において均一な厚みの成形物を得ることはできない。

【0004】 そこで、上記の様なポリエステル型ブロック共重合体の耐熱性や成形性を改善するため、1官能以上のエポキシ化合物を配合する方法(特開昭58-16

2654号公報)、1官能以上のエポキシ化合物および脂肪族カルボン酸金属塩を配合する方法(特開昭59-152947号公報)、1官能以上のエポキシ化合物およびエチレンーカルボン酸共重合体を配合する方法(特開昭59-155458号公報)等が提案された。しかしながら、これらの方法によって得られる組成物は溶融粘度が比較的低い、歪み硬化性と脂肪族カルボン酸金属塩配合量との相関が取り難く品質が安定しない、耐熱性が低下する等の問題点があった。

【0005】 最近、これらの問題点を全て解決させる方法として2官能基以上を有するエポキシ化合物およびイミダゾール化合物を配合する方法(特開平07-331046号公報)が提案されたが、歪み硬化性は未だ不十分であり、ブロー成形において均一な厚みの成形物を得ることはできず、また着色が著しいという問題点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述したような問題点に着目してなされたものであって、その目的はブロー成形を始めとする様々な成形に支障なく適用できる優れた成形性を有し、且つ耐熱性が良好でゴム弾性を有するポリエステルブロック共重合体組成物を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を反応させてポリエステルブロック共重合体を得る際に、特定官能基を有する脂肪族又は芳香族多官能化合物の特定量を添加し、得られるポリエステルブロック共重合体にエポキシ化合物、必要に応じてカルボジイミド化合物を添加したポリエステルブロック共重合体組成物は、歪み硬化性が向上し、かかる問題点を解決し得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は結晶性芳香族ポリエステル(A)とラクトン類(B)を反応させてポリエステルブロック共重合体を得るに際し、カルボキシル基(i)、ヒドロキシル基(ii)および/またはそれらのエステル形成性基(iii)を分子中に3個以上有する脂肪族及び芳香族多官能化合物(D)の少なくとも1種を結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して0.1~200モル%添加し、反応して得られたポリエステルブロック共重合体(P)100重量部に対し、少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)の少なくとも1種を0.1~5.0重量部、カルボジイミド化合物(E)を0~2.0重量部添加してなるポリエステルブロック共重合体組成物を提供する。前記発明において多官能化合物(D)の添加量が結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して0.1~150モル%であるポリエステルブロック共重合体組成物を提供する。多官能化合物(D)の少なくとも1種がカルボキシ

ル基(i)またはそのエステル形成性基を有する前記発明のポリエステルブロック共重合体組成物を提供する。ブロー成形用である前記発明のポリエステルブロック共重合体組成物を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳しく説明する。本発明のポリエステルブロック共重合体(P)は、結晶性芳香族ポリエステル(A)とラクトン類(B)の反応により得られる。本発明において結晶性芳香族ポリエステル(A)とは、主としてエステル結合をもつポリマーであって、分子末端に水酸基を有するものである。結晶性芳香族ポリエステル(A)は高重合度を形成した場合の融点が160°C以上のポリエステルであることが好ましい。また、成形用材料としては、数平均分子量5000以上のものが好ましい。

【0010】結晶性芳香族ポリエステル(A)の具体的な酸成分を挙げると、必須成分である芳香族ジカルボン酸として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等およびこれらのエステルが挙げられる。また、必要に応じて添加される脂肪族ジカルボン酸として、炭素数2～20のジカルボン酸が好ましく、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸等およびこれらのエステルが挙げられる。更に、脂環式ジカルボン酸としては、例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等およびこれらのエステルが挙げられる。

【0011】次に、結晶性芳香族ポリエステル(A)の具体的なグリコール成分を挙げると、脂肪族ジオールとして、例えば、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリメチレングリコール等が挙げられる。また芳香族ジオールとしては、例えば、レゾルシノール、ナフタレンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシポリエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。更に、脂環族ジオールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシシクロヘキシル)プロパンや水素化ビスフェノールAとエチレンオキサイドやプロピ

レンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物等が挙げられる。以上の例示した結晶性芳香族ポリエステル(A)の構成成分の内、結晶性、耐熱性あるいは原料コスト面を考慮した場合、ブチレンテレフタレートおよびエチレンテレフタレート単位を60重量%以上含むものが好ましく用いられる。

【0012】一方、ラクトン類(B)としては、ε-カプロラクトン、2-メチルおよび4-メチル、4,4'-ジメチル等のメチル化(ε-カプロラクトン)、δ-バレロラクトン、メチル化(δ-バレロラクトン)、β-ブロピオラクトン等が挙げられるが、コスト面を考慮した場合、ε-カプロラクトンが好ましい。更に、上記記載のラクトン成分を1種以上有するポリマーを本発明に用いるポリエステルブロック共重合体(P)の構成成分として用いることもできる。上記結晶性芳香族ポリエステル(A)とラクトン類(B)との共重合割合は、重量比で97/3～50/50、更には90/10～55/45が好適である。更に上記結晶性芳香族ポリエステル(A)とラクトン類(B)とは、必要に応じて触媒を加え、加熱混合することによって反応させることができる。

【0013】本発明に使用される脂肪族及び芳香族多官能化合物(D)(以下、「多官能化合物(D)」と略称する。)とは、カルボキシル基(i)、ヒドロキシル基(ii)および/またはそれらのエステル形成性基(iii)を分子中に3個以上有する化合物であれば特に制限されない。上記において、エステル形成性基(iii)とはカルボキシル基(i)のエステル化合物、酸塩化物、酸無水物、及びヒドロキシル基(ii)のエステル化合物のように結晶性芳香族ポリエステル(A)及び/又はラクトン類

(B)とエステル交換反応、縮合反応、付加反応などにより反応できるカルボキシル基、ヒドロキシル基の誘導体のことである。多官能化合物(D)の好ましい例としては、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン(以下、「TMP」と略称する。)、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール；トリメシン酸、トリメリット酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸；1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等の芳香族ポリアルコール；ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；4-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシイソフタル酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、プロトカテク酸、2,4-ジヒドロキシフェニル酢酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；これらのエステル形成性誘導体などから誘導される構造単位を有する化合物を挙げることができる。

【0014】多官能化合物(D)の添加量は、結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して0.1～200モル%、好ましくは0.1～150モル%である。多官能化合物(D)の少なくとも1種がカルボキシル基(i)またはそのエステル形成性基を有する場合、結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して、好ましくは0.1～200モル%、更に好ましくは50～150モル%の範囲で添加する。この場合、多官能化合物(D)の添加量が0.1モル%未満であると歪み硬化性が不十分で、プロー成形において均一な厚みの成形物が得られず、200モル%を越える程度ではエステル交換反応による融点低下が著しくポリエステルブロック共重合体が本来有している耐熱性に対して同等かそれ以下のものしか得られないことがある。また、カルボキシル基(i)またはそのエステル形成性基を有しない多官能化合物(D)の場合、結晶性芳香族ポリエステル(A)100モル%に対して好ましくは0.1～150モル%、更に好ましくは50～120モル%の範囲で該多官能化合物(D)を添加する。この場合、多官能化合物(D)は、添加量が0.1モル%未満であると歪み硬化性が不十分で、プロー成形において均一な厚みの成形物が得られず、150モル%よりも多くなるとエステル交換反応による融点低下が著しくポリエステルブロック共重合体が本来有している耐熱性に対して同等かそれ以下のものしか得られないことがある。ここで、歪み硬化性とは、伸ばす速度を増すと溶融粘度が増す性質を云う。従って、歪み硬化性が大きいとプロー成形時に伸ばされたところは溶融粘度が大きくなるので伸びすぎず、伸びていないところは溶融粘度が低いので伸ばされる結果、均一な厚みが得られる。逆に、歪み硬化性が不十分であ

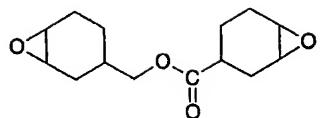
ると、プロー成形において前記の効果が発現せず、均一な厚みの成形物を得難くなる傾向である。

【0015】本発明のポリエステルブロック共重合体(P)は、前記結晶性芳香族ポリエステル(A)、多官能化合物(D)及びラクトン類(B)を反応させて得られる。結晶性芳香族ポリエステル(A)とラクトン類(B)との比率は(A/B)は、重量比で97/3～50/50、更には90/10～55/45が好ましい。ラクトン類(B)の比率が上記範囲より少なすぎるとポリエステルブロック共重合体(P)の柔軟性が発現できず、上記範囲より多すぎるとポリエステルブロック共重合体(P)の耐熱性が低下する。反応温度は、好ましくは180～270°C、更に好ましくは230～250°Cである。反応圧力は、特に制限はなく、常圧で行うことができる。反応時間は、好ましくは0.5～180分、更に好ましくは5～60分である。原料の挿入順序及び反応の順序は、特に制限はない。

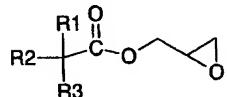
【0016】本発明に使用される少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)(以下、「エポキシ化合物(C)」と略称する。)とは、同一分子内に1個以上のエポキシ基を有するものであれば、その構造は特に制限されない。しかしながら、配合時、あるいは本組成物の成形加工時の熱履歴を考慮すると、グリシジルエーテルタイプのエポキシ化合物より、脂環式エポキシあるいはグリシジルエステルタイプのエポキシ化合物が好適である。具体的には、下記一般式(I)～(V)で示される化合物を例示することができるが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0017】

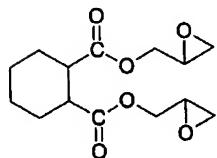
【化1】



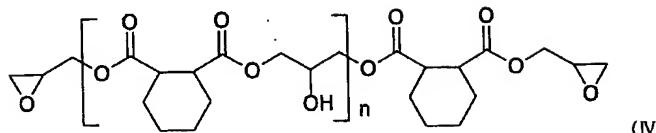
(I)



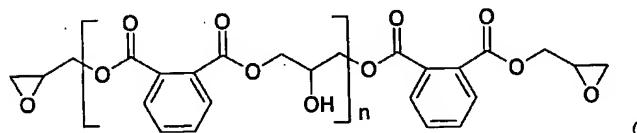
(II)



(III)



(IV)



(V)

(式中R 1、R 2およびR 3は、アルキル基で、少なくともひとつはメチル基であり、これらの炭素数の合計は8個である。またnは0～5である。)

【0018】更に、具体的には次のようなエポキシ化合物(C)が例示される。上記式(II)および(III)～(V)以外のグリシジルエステルタイプとしては、無水フタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、無水メチルトトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、テレフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、トリメリット酸のモノ、ジ、及びトリグリシジルエステル、ダイマー酸モノおよびジグリシジルエステル等が挙げられる。また、脂環式エポキシタイプとしては、上記式(I)以外に、ダイセル化学工業(株)社製のセロキサイド2081(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシートとε-カプロラクトンの2量体の付加物)、セロキサイド2083(同3量体の付加物)、セロキサイド2085(同4量体の付加物)、エポリードGT300、エポリードGT400(何れも商品名であり、テトラヒドロ無水フタル酸にテトラヒドロベンジルアルコールをエステル化して得られる化合物もしくはこのラクトン変性物をエポキシ化することにより得られる)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート等が挙げられる。グリシジルエーテルタイプとしては、メチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジル

30

エーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルモノグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等である。

40

【0019】これらのエポキシ化合物(C)の少なくとも1種を、該ポリエステルブロック共重合体(P)10重量部に対して0.1～5.0重量部、好ましくは0.25～3.0重量部添加する。添加量が0.1重量部未満では、該ポリエステルブロック共重合体(P)の一般的な耐熱性や耐水性への効果が小さくなり耐熱老化性が著しく低下する。添加量が5.0重量部を越えると未反応エポキシ化合物の影響により成形加工性が悪くなったり、成形品の表面状態が粗雑になる傾向がある。

【0020】エポキシ化合物(C)と該ポリエステルブロック共重合体(P)との混合は、通常溶融混合によって行われるが、この際、無触媒でも差支えないが、触媒を使用してもよい。触媒としては、一般にエポキシ化合物の反応に使用されるものはすべて使用することができ、アミン類、リン化合物、炭素原子数10以上のモノカルボン酸又はジカルボン酸の元素周期律表のIa又はIIa族金属塩類等の化合物が単独で、もしくは2種類以上併用して使用することができる。また、溶融混合温度

50

は、該ポリエステルブロック共重合体（P）の結晶融点よりも5°C高い温度から280°Cまでが望ましい。混合時間は30秒～60分程度であり、混合方式や温度により適宜選択される。

【0021】本発明において必要に応じて配合されるカルボジイミド化合物（E）とは、例えば、住友バイエルウレタン株式会社のStabaxol 1（2, 6-ジイソプロピルフェニルジイソシアネート2量体）等が挙げられる。カルボジイミド化合物の配合量は、ポリエステルブロック共重合体（P）100重量部に対して0～2.0重量部、好ましくは0.2～1.0重量部の範囲である。配合しない場合は、エポキシ化合物（C）の反応時間中に多少の溶融粘度の低下が認められ、多官能化合物（D）の量との兼ね合いから歪み硬化性が不十分となり、ブロー成形性に適さない組成物となることがある。一方、2.0重量部を越え配合した場合、着色が著しいばかりかポリエステルブロック共重合体組成物の結晶性が低下し、耐熱性が低下することがある。

【0022】本発明で得られるポリエステルブロック共重合体組成物には、ヒンダードフェノール系、アリン酸エステル系あるいは有機複合アリン酸塩などの安定剤を添加してもよい。これらの安定剤はポリエステルブロック共重合体組成物の酸化防止あるいは熱安定性への効果があるため、通常ポリエステル系の樹脂に添加されているのが一般的である。更に、使用される用途に応じ、適宜、顔料や耐候安定剤等の添加剤を添加しても差し支えない。本発明において配合されるカルボジイミド化合物（E）、あるいは上述の安定剤、添加剤の混合は、上記エポキシ化合物（C）の混合と同時にあってもよいし、別々に行ってもよい。

【0023】本発明で得られるポリエステルブロック共重合体組成物は、数平均分子量が40,000～110,000、融点が180～230°C、MFRが0.1～10g/10min.で、大きな歪み硬化性を有する。その結果、ブロー成形において均一な厚みの成形物を与える他、成形時のバリ発生が極めて少ない特徴をしている。しかも、該組成物を用いて得られる成形品は、ポリエステルブロック共重合体が本来有している特性に加えて耐熱性においても非常に優れたものであり、高温に長時間曝される様な用途に用いた場合でも熱劣化を起こすことがなく、非常に優れた物理的特性の成形体を与える。

【0024】

【実施例】次に本発明を実施例及び比較例を挙げて説明する。なお本発明は本実施例に限定されるものではない。また実施例中、単に部とあるのは重量部を示す。各ポリマーの融点は、JIS K7121法により測定しDSC曲線から求めた。また、流れ特性（MFR）は、JIS K7210法により測定した。歪み硬化性の評価：230°Cにおける歪み速度一定とした伸長粘度測定

により得た値を η_E 、このときの歪みを ε 、また、剪断粘度測定により得た η^* としたとき ε と $\ln(\eta_E/\eta^*)$ をプロットして得られる直線の傾きを示す。この傾きが1.0以上のとき、歪み硬化有り：◎とした。傾きが1.0未満のとき、微かに有り：○とした。傾きが0のとき、無し：×とした。結晶性芳香族ポリエステル（A）に対する多官能化合物（D）のモル%と云うときの前者のモルとは、溶離液にテトラフルオロイソプロパノールを用いたGPC測定により、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）換算から求めた数平均分子量から換算したものである。

【0025】（参考例1：ポリエステルブロック共重合体（P-A）の製造）結晶性芳香族ポリエステルには、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸、グリコール成分として1,4-ブタンジオールからなる市販のポリブチレンフタレートを用いた。攪拌機、温度計、コンデンサー、溜出用ラインを具備した反応容器に融点205°Cの上記ポリブチレンフタレート60部、ε-カプロラクトン40部、ポリブチレンフタレート100モル%に対し150モル%（ポリブチレンフタレート分子量：39,000として計算）となるように2,4-ジヒドロキシ安息香酸を投入し、反応温度235°Cで1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1torr以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は190°C、MFRは2g/10min.（230°C, 2.16kgf）であった。歪み硬化性が認められた。この共重合体をポリエステルブロック共重合体（P-A）とした。

【0026】（参考例2：ポリエステルブロック共重合体（P-B）の製造）結晶性芳香族ポリエステルには、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸、グリコール成分として1,4-ブタンジオールからなる市販のポリブチレンフタレートを用いた。攪拌機、温度計、コンデンサー、溜出用ラインを具備した反応容器に融点205°Cの上記ポリブチレンフタレート60部、ε-カプロラクトン40部、ポリブチレンフタレート100モル%に対し50モル%（ポリブチレンフタレート分子量：39,000として計算）となるように2,4-ジヒドロキシ安息香酸を投入し、反応温度235°Cで1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1torr以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は199°C、MFRは4g/10min.（230°C, 2.16kgf）であった。歪み硬化性が認められた。この共重合体をポリエステルブロック共重合体（P-B）とした。

【0027】（参考例3：ポリエステルブロック共重合

体（P-C）の製造）結晶性芳香族ポリエステルには、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる市販のポリブチレンフタレートを用いた。攪拌機、温度計、コンデンサー、溜出用ラインを具備した反応容器に融点205°Cの上記ポリブチレンフタレート60部、ε-カプロラクトン40部、ポリブチレンフタレート100モル%に対し2, 4-ジヒドロキシ安息香酸0.1モル%（ポリブチレンフタレート分子量：39, 000として計算）を投入し、反応温度235°Cで1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 torr以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は205°C、MFRは5 g/10 min (230°C, 2.16 kgf) であった。歪み硬化性が微かに認められた。この共重合体をポリエステルブロック共重合体（P-C）とした。

【0028】（実施例1～11）ポリエステルブロック共重合体組成物は、参考例1～3で調整したポリエステルブロック共重合体（P-A）、（P-B）及び（P-C）に1官能基以上のエポキシ化合物、カルボジイミド化合物を配合し、2軸押出機でコンパウンドすることにより調製した。これらの配合量、および歪み硬化性の有無を表1に示した。ポリエステルブロック共重合体組成物は、プレス成形により1 mmシートを作成し、これを打ち抜き加工してJIS S号の厚さ1 mmの引張試験片を作成した。この試験片を140°Cの温度に設定したオーブン中に放置し、経時的にサンプリングしたものを25°C、50RH%の空調室に24時間放置後、試験片の引張破断伸度を測定した。その結果を表2に示した。引張破断伸度の経時的变化率が高いほど劣化が進んでいることを示す。

【0029】（比較例1）結晶性芳香族ポリエステルには、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる市販のポリブチレンフタレートを用いた。攪拌機、温度計、コンデンサー、溜出用ラインを具備した反応容器に融点205°Cの上記ポリブチレンフタレート60部、ε-カプロラクトン40部を投入し、反応温度235°Cで1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 torr以下まで減圧し、この

減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点は205°C、MFRは11 g/10 min (230°C, 2.16 kgf) であった。歪み硬化性は、認められなかった。

【0030】（比較例2）比較例1で得たポリエステルブロック共重合体100重量部に、脂環式エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学工業（株）社製の商品名：セロキサイド2021P）を30重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール1重量部を配合し、2軸押出機でコンパウンドすることにより調製した。得られた組成物のMFRは2 g/10 min (230°C, 2.16 kgf) であった。歪み硬化性は、認められなかった。

（比較例3）結晶性芳香族ポリエステルには、酸成分としてテレフタル酸及びイソフタル酸とグリコール成分として1, 4-ブタンジオールからなる市販のポリブチレンフタレートを用いた。攪拌機、温度計、コンデンサー、溜出用ラインを具備した反応容器に融点205°Cの上記ポリブチレンフタレート60部、ε-カプロラクトン40部、ポリブチレンフタレート100モル%に対し300モル%（ポリブチレンフタレート分子量：39, 000として計算）となるように2, 4-ジヒドロキシ安息香酸を投入し、反応温度235°Cで1時間混合、反応を実施した。次いでこの温度を保ったまま1時間かけて常圧から1 torr以下まで減圧し、この減圧状態で更に1時間の間、系内にある残存ε-カプロラクトンを除去した。得られたポリエステルブロック共重合体の融点はかなり低下し179°Cとなった。MFRは1 g/10 min (230°C, 2.16 kgf) であった。歪み硬化性が認められた。

【0031】（比較例4～6）実施例1～11と同様、ポリエステルブロック共重合体組成物は、参考例1～3で調製したポリエステルブロック共重合体（P-A）、（P-B）及び（P-C）に各種添加剤を配合し、2軸押出機でコンパウンドすることにより調製した。これらの配合量を表1に示す。これらのポリエステルブロック共重合体組成物について、実施例1～11に準じた試験を行った。測定結果を表2に示した。

【0032】

【表1】

表1.

	ポリエチルブロック 共重合体 (P-A)	ポリエチルブロック 共重合体 (P-B)	ポリエチルブロック 共重合体 (P-C)	エボキシ 化合物 1 ¹⁾	エボキシ 化合物 2 ²⁾	カルボジ imid化合物 ³⁾	安定剤 1 ⁴⁾	安定剤 2 ⁵⁾	歪み硬化性 ⁶⁾
	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	
実施例 1	100			0.6	0.8				○
実施例 2	100			1.0	1.0				○
実施例 3	100			0.6	0.8	0.5			○
実施例 4	100			0.6	0.8		0.5	0.5	○
実施例 5		100		0.6	0.8				○
実施例 6		100		1.0	1.0				○
実施例 7		100		0.6	0.8	0.5			○
実施例 8		100		0.6	0.8		0.5	0.5	○
実施例 9			100	0.6	0.8	0.5			○
実施例 10			100	1.0	1.0	0.5			○
実施例 11			100	0.6	0.8	0.5	0.5	0.5	○
比較例 4	100			5.0	5.0				ゲル
比較例 5		100		5.0	5.0				ゲル
比較例 6			100	0	0	0.5	0.5	0.5	×

1)モノグリシンジルエステル(商品名:カージュラ E 10(シェルジャパン製))。

2)ジグリシンジルエステル(商品名:エボミック R 540(三井化学製))。

3)カルボジimid化合物:Stabaxol 1(住友バイエルウレタン製)。

4)安定剤1:テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン。

5)安定剤2:有機複合亜リン酸塩(商品名:Ad vastab(勝田化工製))。

6)○:歪み硬化性有り、○:微かに有り、×:無し、ゲル:ゲル物多し

【0033】

【表2】

表2.

放置日数(日)	引張破断伸度(%)									
	0	5	7	10	14	17	20	23	27	30
実施例 1	440	440	430	420	400	360	290	210	80	30
実施例 2	415	420	420	395	380	360	310	240	110	30
実施例 3	450	470	470	450	435	400	375	305	175	45
実施例 4	420	425	425	420	405	390	370	330	270	205
実施例 5	480	480	480	470	450	390	385	310	160	45
実施例 6	460	470	470	460	435	410	390	325	190	50
実施例 7	460	475	460	450	450	435	405	385	310	205
実施例 8	430	445	450	440	435	410	380	350	310	260
実施例 9	490	495	490	490	485	460	370	220	160	60
実施例 10	495	510	515	515	510	470	430	370	300	220
実施例 11	480	485	480	480	475	450	410	365	310	250
比較例 1	480	300	185	0	0	0	0	0	0	0
比較例 2	480	475	475	460	435	400	360	305	190	60
比較例 3	475	350	200	0	0	0	0	0	0	0
比較例 6	460	470	460	440	430	400	370	330	290	200

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、得られた組成物が歪み硬化性を有することから、ブロー成形において均一な厚みの成形物を与えることが予想され、且つ、成形物の引張破断伸度の経時的变化率が低くことから、経時的劣化の程度がより低いポリエチルブロック共重合体組成

物を与えることができる。該組成物を用いて得られる成形品は、ポリエチルブロック共重合体が本来有している特性に加えて耐熱性において優れたものであり、高温に長時間曝される様な用途に用いた場合でも熱劣化を起こし難い成形体を与えることができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7
C O 8 L 63:00)

識別記号

F I
C O 8 L 63:00)

テマコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 CD002 CD022 CD102 CF041
CF051 CF061 CF071 ER006
FD146
4J029 AA05 AC03 AE01 AE18 BA02
BA03 BA04 BA05 BB04A
BB12A BB13A BC05A BD03A
BD04A BD06A BD07A BF09
BF10 BF23 CA02 CA04 CA05
CA06 CA09 CB05A CB06A
CB10A CC05A CC06A CD03
EG02 EG07 EG09 FC03 FC04
FC05 FC08 FC12 FC14 FC16
FC17 FC35 FC36 FC38
4J036 AG06 AJ09 AK19 DA01 DB16
DB17 DC02 DC26 DD07 GA11
KA01